

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-199016

⑬ Int. Cl.⁴

C 08 G 18/38
G 02 B 1/04

識別記号

CHQ

庁内整理番号

7019-4J
8106-2H

⑭ 公開 昭和60年(1985)10月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 チオカルバミン酸S-アルキルエステル系レンズ用樹脂

⑯ 特 願 昭59-54548

⑰ 出 願 昭59(1984)3月23日

⑱ 発 明 者 梶 本 延 之 大牟田市平原町300番地

⑲ 発 明 者 玉 置 晃 弘 大牟田市荏原町2の53の6

⑳ 発 明 者 永 田 輝 幸 大牟田市上白川町2丁目308番地

㉑ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明 細 書

1. 発明の名称

チオカルバミン酸S-アルキルエステル系レンズ用樹脂

2. 特許請求の範囲

(1) イソシアナート基を有する化合物と、メルカプト基を有する化合物とを反応させて得られるチオカルバミン酸S-アルキルエステル系レンズ用樹脂。

(2) イソシアナート基を有する化合物とメルカプト基を有する化合物の使用割合が、-NCO基/-SH基=0.5~3.0モル比である特許請求の範囲第(1)項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はチオカルバミン酸S-アルキルエステル系のレンズ用樹脂に関するものである。

プラスチックレンズは、無機ガラスレンズに比べて、軽量で割れにくく、染色が可能であるため、近年日本ではメガネレンズ、カメラレンズや光学素子に著しい勢いで普及されている。現在、この

目的に広く用いられている代表的な樹脂としては、

ジエチレングリコールビスアリルカーボネート
(以下DAC樹脂と略す)をラジカル重合させたものがある。この樹脂は耐衝撃性にすぐれていること、レンズ度数が温度の変化で大きく変わらな
(この樹脂は物色)
いこと、軽量であること、染色性にすぐれていること、切削性及び研磨性等の加工性が良好であること等、種々の長を有しているが、メガネレンズ分野では最近レンズのファッション傾向が強まるなかで、DAC樹脂はレンズ用として充分な機能を充しているとはいえない。

すなわち、DAC樹脂の最大の欠点は、無機レンズに比べて屈折率が低く(無機レンズ屈折率 $N_D^{20C}=1.52$ 、DAC樹脂レンズ屈折率 $N_D^{20C}=1.50$)、レンズに加工した場合、レンズの厚みが大きくなることである。特に強度の近視メガネレンズでは、レンズの縁の厚みが大きくなるため、軽量化に劣るのみならず、見掛けが惡くファッション性を重んじる最近の傾向からDAC樹脂を原料に用いたレンズは敬遠されがちである。

特開昭60-199016(2)

このため、屈折率の高い、すなわちレンズの厚みがDAC樹脂より小さくなるレンズ用樹脂が要望されている。

本発明者らはDAC樹脂などの有する欠点をなくして高屈折率を与えるレンズ用樹脂について鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明はイソシアナート基を有する化合物と、メルカプト基を有する化合物とを反応させて得られるチオカルバミン酸S-アルキルエステル系樹脂を、レンズ用の樹脂に提供するものである。

高屈折率を与えるレンズ用樹脂の一つとして、イソシアナート化合物と、ジエチレングリコールなどのヒドロキシ化合物との反応（特開昭57-136601、特開昭57-136602）、もしくは、テトラブロモビスフェノールAなどのハロゲン原子を含有するヒドロキシ化合物との反応（特開昭58-164615）により得られるウレタン樹脂は公知である。

しかしながらこれらのウレタン系樹脂は、高屈

折率を得るには限界があり、たとえ得られたとしても屈折率が $N_D^{20} = 1.60$ 付近またはそれ以上を有する樹脂を得るためには芳香族系のイソシアナートや、ハロゲン原子を多く使用せねばならず、そのため着色等の外観や耐候性の外に切削性研磨性に問題が生じる。

これに対し、本発明に係るチオカルバミン酸S-アルキルエステル系樹脂を用いた場合は屈折率 $N_D^{20} = 1.60$ 以上のものが得られ、また着色等の外観や耐候性等に問題が生じることが殆んどない。また、前述のウレタン系樹脂では、3官能以上の化合物を入れないと切削性及び研摩性等の加工性に劣るが、本発明の樹脂では3官能以上の3次元架橋剤を入れなくてもレンズ用樹脂として必要な切削性及び研摩性等の加工性が良好なものが得られる。

本発明において、原料に用いるイソシアナート基を有する化合物は、単一化合物のみであってもよく、二種以上の混合物として使用してもよいが、主成分は二官能基以上を有するものでなければな

らない。また芳香族系、脂肪族系のいずれの化合物でもよく、芳香族系化合物はハロゲンなどで置換されていてもよい。これらのイソシアナート化合物としては、例えば、m-キシリレンジイソシアナート、p-キシリレンジイソシアナート、テトラクロル-m-キシリレンジイソシアナート、テトラクロル-p-キシリレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナートのピクレット化反応生成物、ヘキサメチレンジイソシアナートとトリメチロールプロパンとのアダクト反応生成物、4,4'-ジクロロヘキシルメタンジイソシアナート、リジンイソシアナート-ターイソシアナートエチルエステル、などが挙げられるが、m-キシリレンジイソシアナートなどのように弱酸のアルキル基にイソシアナート基が置換された芳香族系ジイソシアナートや、ヘキサメチレンジイソシアナートなどのような脂肪族ジイソシアナートは特に好

ましい化合物である。

また、メルカプト基 $(R-SH)_n$ を有する化合物は、単一化合物であってもよく、二種以上の混合物を用いてもよいが、主成分は二官能基以上を有するものでなければならない。これらのメルカプト化合物としては、例えばジ(2-メルカプトエチル)エーテル、1,2-エタンジチオール、1,4-ブタンジチオール、ジ(2-メルカプトエチル)スルフィド、2-メルカプトエタノール、エチレングリコールジチオグリコレート、トリメチロールプロパントリス-(チオグリコレート)、ペンタエリスリトール-テトラキス-(チオグリコレート)、などが挙げられるが、特にジ(2-メルカプトエチル)エーテルなどのジ(2-メルカプトアルキル)エーテルは好ましく、また比較的安価に入手しやすい。

これらのメルカプト化合物とイソシアナート化合物の使用量はNCO/SHモル比率が0.5~3.0の範囲内、好ましくは0.5~1.5の範囲内で使用できる。この範囲以下では樹脂の硬化が不十分

特開昭60-199016(3)

となり、レンズ用樹脂としての諸性質、例えば、耐衝撃性や加工性が低下する。また、この範囲が3.0を越えるとチオカルバミン酸S-アルキルエステル系レンズ用樹脂としての特長がなくなる。

また本発明に用いるメルカプト化合物は水酸基を含有している化合物でも差し支えないが、その場合は $\text{NCO}/(\text{SH}+\text{OH})$ モル比率が0.5~1.5の範囲内で使用する。
また本発明においては、レンズ用樹脂としての諸性質を上げるために、ジエチレングリコールビス(アクリルカーボネート)(DAC)、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン誘導体等のラジカル重合原料とそのラジカル重合開始剤、耐光性を改良するための紫外線吸収剤、酸化防止剤などを少量加えることは一向に差し支えない。
本発明のレンズ用樹脂は以下のようにして製造する。

通常は注型重合法が用いられ、イソシアネート化合物(以下これをA成分とする)と、メルカプ

ト化合物(以下これをB成分とする)を混合し、均一にしたところで脱気を行ない、ガラス製又は金属製の鑄型中に混合液を注入し、反応を適当な温度で進行させ、液を硬化させる。A成分とB成分が当初二層分離することが多いが、A成分とB成分との反応の進行に伴ない二層は均一となる。また、A成分及びB成分とも脱気を十分に行なっていたとしても均一となって重合反応が進む時、化合物によっては反応が爆発的に進み、発泡現象を伴うことがあるので十分な除熱、温度制御しながら実施する。反応終了時間及び反応温度は、A成分とB成分の組み合わせで違いますが通常は-20℃~80℃、24hr~72hrかけて重合を行なう。硬度は反応の終了に伴ない、それ以上は高くない。この点をポリマー化の終点としてもよいしその手前でもよい。レンズとしての機能を十分保っていればポリマー化の終点をどこにしても差しつかえないが、これらのポリマー化では前述のように当初二成分が不均一となっていることが多いので最終ポリマーにむらのないように反応液を均

一に攪拌させてから硬化させることが特に重要である。

このようにして得られる本発明に係る樹脂は、樹脂中にS原子をチオカーバメート基として有しているため、公知のレンズ用樹脂と比べ、レンズに加工した場合、屈折率が高いほかに、次のような特徴を有している。

1. 強いプラスチックレンズが得られる。
2. 無色透明な樹脂が得られる。
3. 耐衝撃性がすぐれている。
4. 切削性、研磨性が良好で加工性にすぐれている。
5. 成形重合時の収縮率が比較的少ない。
6. 比重が比較的小さく軽量である。

などである。また本発明の樹脂を樹脂成分とするレンズは反射防止、高硬度付与、耐摩耗性、耐薬品性向上、防曇性付与などの表面改質を行なうため、^(54C)公知の物理的或いは化学的処理を施すことも可能である。

以下、実施例及び比較例により本発明を更に詳しく説明する。

実施例1

A成分のm-キシリレンジイソシアネート9.4g(0.050モル)、B成分のジ(2-メルカプトエチル)エーテル6.9g(0.050モル)、を混合し、室温付近で攪拌し、均一になってから脱気を行なう。ついで予め疎水化する方法や離型剤を塗布する方法などで樹脂からのはく離を容易にする処理を施したレンズガラス型に液を注入し、70℃、48時間加熱し硬化させた。

得られたレンズ成形品は極めて強じんて無色透明であり、耐衝撃性良好で、切削性、研磨性も良好で、屈折率 N_D^{20C} は1.62と高く、比重は1.34であった。結果表1に示す。

実施例2~8

実施例1と同様にして、表1のようにA成分、B成分を混合、均一化し、脱気後、レンズガラス型に液を注入し硬化させた。結果を表1に示す。

比較例1

m-キシリレンジイソシアネート9.4g(0.050モル)、ジエチレングリコール5.3g(0.050モル)、

特開昭60-199016(4)

ル)を混合し、40~50℃加熱攪拌して均一とし、水冷して反応熱を除去した。

脱気後、実施例1と同様のレンズガラス型に液を注入し、20~30℃で48時間発酵し硬化させた。表1に結果を示すとおり、得られたレンズ成型品は無色透明であり、耐衝撃性良好で屈折率 n_D^{20} は1.56、比重は1.18と軽い、切削性、研磨性が不良であった。

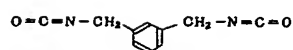
比較例2

m-キシリレンジイソシアネート9.4g(0.050モル)、テトラブロモビスフェノールA 27.2g(0.050モル)、を混合し、50℃で加熱攪拌し均一に溶解させる。脱気後実施例1と同様のレンズガラス型に液を注入し、80℃で5時間、100℃で24時間保ち、硬化させた。表1に結果を示すとおり、得られたレンズ成型品は微黄色透明であり、屈折率 n_D^{20} 1.61であり、切削性研磨性が良好でなく、比重も1.52であった。

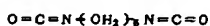
表 1

試料番号	成分	原料	硬化条件	硬化時間	硬化温度	硬化後性状	比重	屈折率 n_D^{20}	透明度
実施例-1	m-XDI 1) (0.050モル)	H ₂ C ₆ H ₄ (OCH ₃) ₂ SH (0.050モル)	1.0	1.42	○	1.34	1.56	1.18	無色透明
-2	-	PTG 5) (0.025モル)	1.0	1.40	○	1.44	1.56	1.18	無色透明
-3	-	TMTG 6) (0.033モル)	1.0	1.40	○	1.33	1.56	1.18	無色透明
-4	-	TMTG 6) (0.033モル)	0.67	1.38	○	1.35	1.56	1.18	無色透明
-5	HDI 2) (0.050モル)	TMTG 6) (0.033モル)	1.0	1.56	○	1.33	1.56	1.18	無色透明
-6	-	TMTG 6) (0.033モル)	0.67	1.35	○	1.30	1.56	1.18	無色透明
-7	p-XDI 3) (0.050モル)	H ₂ C ₆ H ₄ (OCH ₃) ₂ SH (0.050モル)	1.0	1.61	○	1.33	1.56	1.18	無色透明
-8	TO-m-XDI 4)	-	1.0	1.64	○	1.36	1.56	1.18	無色透明
比較例-1	m-XDI 1) (0.050モル)	HOC ₆ H ₄ OC ₆ H ₄ OH (0.050モル)	1.0	1.58	×	1.18	1.56	1.18	微黄色透明
-2	-	BrC ₆ H ₃ (Br) ₂ OH (0.050モル)	1.0	1.61	△	1.52	1.56	1.18	微黄色透明

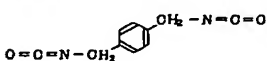
1) m-キシリレンジイソシアネート



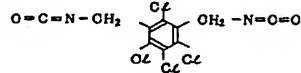
2) ヘキサメチレンジイソシアネート



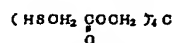
3) p-キシリレンジイソシアネート



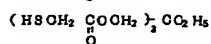
4) テトラブロモ-m-キシリレンジイソシアネート



5) ペンタエリスリール テトラキス(テオグレート)



6) トリメタロールプロペン トリス(テオグレート)



7) 良好:○, やや不良:△, 不良:×

特許出願人 三井東圧化学株式会社